

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-53290

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

C 08 J 3/12

識別記号

C E R  
101

庁内整理番号

7248—4 F  
7248—4 F

⑭公告 昭和59年(1984)12月24日

発明の数 1

(全 3 頁)

1

2

## ⑮微小球の乾燥及び膨張方法

⑯特 願 昭57—2356

⑰出 願 昭57(1982) 1 月12日

⑱公 開 昭57—137323

⑲昭57(1982) 8 月24日

優先権主張 ⑳1981年 1 月14日㉑スウェーデン  
(S E)㉒8100181-0㉓発 明 者 アンデルス・エードグレン  
スウェーデン国エス—852 39ス  
ンドスヴァル・ブレックスラーガ  
ルガータン34ベ—㉔発 明 者 ラルス—ウーロフ・スヴェードベ  
ルグ  
スウェーデン国エス—86200 クヴ  
イススレビユ・エルヴガータン2  
ベ—㉕出 願 人 ケマノルド ア—・ベ—  
スウェーデン国エス—100 61ス  
トツクホルム・ボツクス11020

㉖代 理 人 弁理士 川原田 一穂

## ㉗参考文献

特 公 昭51—46126 (J P, B2)

特 公 昭56—1332 (J P, B2)

## ㉘特許請求の範囲

1 揮発性液状発泡剤を包封した熱可塑性外殻を有する熱膨張性微小球の乾燥および膨張方法において、不活性液体中の未膨張微小球の分散液を、第一段階において分散液体が蒸発しそして第二段階で微小球が発泡剤の気化により膨張するような量および温度の熱い不活性ガス流中で噴霧することおよび乾燥したそして易流動性の膨張した微小球を該ガスから分離することを特徴とする前記方法。

2 液体が水で、そして不活性ガスが空気であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方

法。

3 微小球の分散液が25ないし50%の乾燥内容含量を有することを特徴とする特許請求の範囲第1または2項記載の方法。

5 4 膨張の最終段階における微小球と空気の混合物の温度が80—150℃、好ましくは90—120℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1, 2または3項記載の方法。

5 流入空気の温度が140ないし300、好ましくは160ないし250、そして最も好ましくは180ないし200℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1ないし4項のいずれか記載の方法。

6 微小球の外殻が塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合体からなることを特徴とする特許請求の範囲第1ないし5項のいずれか記載の方法。

7 発泡剤がイソブタンであることを特徴とする特許請求の範囲第1ないし6項のいずれか記載の方法。

8 噴霧ディスクまたはノズルによつて噴霧を行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1ないし7項のいずれか記載の方法。

9 噴霧乾燥器中で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1ないし8項のいずれか記載の微小球の乾燥及び膨張方法。

25 10 フィルターまたはサイクロンのような空気を分離する捕集装置中に膨張した微小球を捕集することを特徴とする特許請求の範囲第1ないし9項のいずれか記載の方法。

## 発明の詳細な説明

30 本発明は重合体粒子の乾燥及び膨張(発泡)方法に関する。特に本発明は、発泡剤を包封した熱可塑性外殻からなる粒子の乾燥及び膨張方法に関する。本発明は特に微小球の乾燥及び膨張に関する。

35 膨張性微小球、その製造及び使用は米国特許第3615972号に開示されている。これら粒子の熱可塑性外殻は例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデ

3

ン、アクリロニトリル、メタクリレートまたはスチレンといった単量体から形成された重合体または共重合体からなることができる。未膨張球の粒子径は、及び従つて膨張した球のそれも、広い範囲内で変えることができそして最終製品の所望の性質に関係して選択される。未膨張球の粒子径は例えば1 $\mu$ mないし1mm、好ましくは2 $\mu$ mないし0.5mm、そして特に5 $\mu$ mないし50 $\mu$ mであることができる。該粒子径は膨張（発泡）時に2ないし5倍に増大する。未膨張球は、加熱時に気化する揮発性液体発泡剤を含有する。これら発泡剤は例えば、トリクロロフルオロメタンのようなフロン類、n—ペンタン、i—ペンタン、ネオ—ペンタン、ブタン、i—ブタンのような炭化水素、またはこの型の微小球に慣用される他の発泡剤であることができる。発泡剤は適当には微小球の重量の5ないし30重量%を構成することができる。エクспанセル（Expancel®）は、ビニリデン／アクリロニトリル共重合体の熱可塑性外殻を有しそして発泡剤としてイソブタンを含有する適当な市販微小球製品の一例である。

膨張した粒子は、いくつかの用途分野に、例えば段熱の目的に、印写工業に、及び繊維工業に使用することができる。

或場合には、未膨張微小球を母材（マトリックス）中に添加して使用し、そしてこれが加熱された時に微小球がその場で膨張するのが適当かもしれない。しかし、シタクチックフォームの製造においては、予め膨張させた微小球を母材中に添加するのがしばしば通例的である。膨張した粒子に対する母材のタイプは、個々の製造が所望される膨張した粒子と母材の組成物に依存し、そして一般に母材の性質は、膨張した粒子に化学的に影響を及ぼしたりまたは物理的に変化させたりしないものであるべきであり、そして粒子を製造された組成物中に残留せしめるものであるべきである。

膨張した合成微小球を製造する一方法は、異議のために発行された米国特許明細書第3611583号に記載されている。この方法によれば、露出した微小球の層が移動する表面上に沈着される。微小球は、膨張した微小球に対する非溶媒でありそして凝集剤を含有する液体中の球の分散液から沈着せしめられる。次に露出した層は加熱域へ導か

4

れ、そして移動する表面は、微小球から隔たつていると同時に該表面に近接した地点から、微小球の乾燥及び膨張に充分な時間或温度に加熱される。ガス流が乾燥しそして膨張した微小球と接触せしめられ、そして乾燥し膨張した微小球は移動する表面から取除かれる。

しかし、この公知方法はいくつかの面で不利であり、特に、得られる膨張した微小球が易流動性でないこと、及び既に膨張した粒子が未膨張粒子を囲んでそれらを断熱して膨張を妨げた時に生ずる不均一な膨張により、不均一な製品が得られやすいことを挙げなければならない。ここに、これらの欠点を取除いて、易流動性で乾燥した、均一に膨張した粒子を製造することができることが見出された。本発明により膨張させた微小球はまた、例えばポリエステル中への良好な分散性を示す。

即ち本発明は、揮発性液状発泡剤を包封した熱可塑性外殻を有する熱膨張性微小球の乾燥および膨張方法において、不活性液体中の未膨張微小球の分散液を、第一段階において分散液体が蒸発しそして第二段階で微小球が発泡剤の気化により膨張するような量および温度の熱い不活性ガス中で流噴霧（アトマイズ）することおよび乾燥したそして易流動性の膨張した微小球を該ガスから分離することを特徴とする前記方法に関する。不活性液体は好ましくは水であり、そして不活性ガスは好ましくは空気である。分散液の乾燥内容量（drycontent）は広い範囲内で変えることができる、そして分散液が25ないし50%、好ましくは35ないし45%の乾燥内容量を有するのが適当であることが見出された。分散液の温度は臨界的ではなく、そして広い範囲内で、例えば周囲温度（室温）から分散液が製造される温度の間で、変えることができる。導入される空気の温度も、微小球の過膨張の危険に関しては臨界的でない。というのは、導入される空気は本発明による乾燥／膨張プロセスの第一段階の間は水を蒸発させるのに使われるからである。連続的に供給される空気の温度及び量は、分散液の温度及び乾燥及び乾燥内容量に関係して、本方法の第二段階即ち膨張段階において微小球を取囲む空気の温度が180℃を超えないように選ばれる。膨張段階における空気温度は適当には80ないし150℃、好ましくは90ない

5

6

し120℃であるべきであり、一方供給される空気の温度は140ないし300、好ましくは160ないし250、そして特に180ないし200℃の間で変えることができる。膨張段階において温度が180℃を超えると、微小球は過膨張し、潰れ、そして望ましくない製品が得られるであろう。膨張温度を上記範囲内に調整する適当な方法は、分散体を給送するポンプにより、導入される分散液の量を調節することである。分散液の噴霧は、例えば1またはそれ以上のディスクまたはノズルから構成され得る噴霧装置またはいわゆるアトマイザー中で実施し得る。膨張を出来るだけ均一にするため、そしてアトマイザーの閉塞を避けるため、アトマイザーに供給される分散液は出来るだけ均質であるべきであり、従つてそれはアトマイザーに給送される直前に、場合によりスクリーニングと組合せて、注意深い攪拌にかけられるべきである。

本発明の方法では、第一段階で初期の比較的高いガス温度のために、および噴霧により微細に分割された滴への良好で均一な熱伝達のために、更に未膨張の微小球は熱伝達を妨げないことのために、非常に急速な乾燥が起り、そして第二段階（膨張段階）においてガス温度は上記乾燥のために比較的低くなっている。これらの理由から本発明の方法においては、熱可塑性微小球の凝集の危険性も小さい。

本発明の方法は、好ましくは管状である細長い装置中で行なうのが適当である。装置の一端には、微小球と水の分散液の噴霧手段及び熱空気の入口が備えられている。装置の他端には、膨張した微小球を含む空気の出口があり、該出口は膨張した微小球の捕集装置に連結される。

本発明の方法を通例の噴霧乾燥器中で実施するのが適当であることが見出された。

前述の米国特許明細書第3611583号に開示され

ている公知の微小球乾燥及び膨張法に比べ、本発明の方法は、前述の利点の他に、定置式である公知方法のものが大容量を必要とするのに対し、特別に組立てられた熱風乾燥器中で比較的少量の分散液で運転することを可能とするという利点をも有する。更に、公知方法では、分散液の均一で薄い層をベルトに沈着させる必要があるので、分散液の供給に問題が生じやすいが、一方本発明によれば前述のように、分散液はそれを微細に分割するアトマイザーに単に圧送されるだけである。

本発明を更に次の実施例により説明するが、これは本発明を限定するものではない。

#### 実施例

水中の微小球の44%混合物を調製した。微小球は塩化ビニリデンとアクリロニトリルの熱可塑性材料の外殻を有しそして発泡剤はイソブタンである。均質な分散液を確保するために、微小球と水の混合物を注意深く攪拌しそして得られた分散液を篩に通した。分散液及び熱空気の供給量は、約200℃の供給空気温度が、噴霧乾燥器の後部における所望温度100—110℃を達成するに適當であるような量とした。

噴霧乾燥器中のプロセスの最初の部分では、すべての熱エネルギーは微小球を囲む水を除去するのに必要である。噴霧乾燥器の温度が約100℃に低下した部分に微小球が近づく時には、水は蒸発してしまつて微小球は乾燥してしまつており、そして今や膨張が始まり得る。

膨張してない微小球（3—15 $\mu$ m）はその容量の割合に非常に重く、サイクロン分離器中に落下し、一方膨張した微小球はフィルターへと続き、そこで捕集される。得られた微小球は易流動性で、その乾燥内容含量は99%、密度は30—35kg/m<sup>3</sup>であつた。